

BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-051424

(43)Date of publication of application : 27.02.1989

(51)Int.Cl.

C08G 59/50

C08K 9/06

C08L 63/00

(21)Application number : 62-207399

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO  
LTD

IBIDEN CO LTD

(22)Date of filing : 22.08.1987

(72)Inventor : SUGIMOTO TOSHIO

NEMOTO YOUSUI

KAWAGUCHI SADAHIKO

YANO AKIHISA

ONO YOSHITAKA

## (54) ONE-PACK EPOXY RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title resin composition excellent in storage stability, adhesiveness, etc., by mixing a liquid epoxy resin with diaminodiphenyl sulfone as a curing agent and a silica powder treated with a silane coupling agent in a specified mixing ratio.

CONSTITUTION: A one-pack epoxy resin composition is prepared by mixing 100pts.wt. liquid epoxy resin (A) with 20W45pts.wt. diaminodiphenyl sulfone (B) as a curing agent and 30W65wt.%, based on the resin composition, silica powder (C) treated with a silane coupling agent. Examples of the silane coupling agents used in said treatment include  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane and  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane. By using the obtained one-pack epoxy resin composition as a semiconductor sealing agent, sealing of excellent moisture resistance can be performed.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection]

DERWENT-ACC-NO: 1989-104161

DERWENT-WEEK: 198914

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Component type epoxy! resin compsns. for sealing  
semiconductor chips- contain di:aminophenyl-sulphone  
hardener and silica powder treated with silane couplers

PATENT-ASSIGNEE: IBIDEN CO LTD[IBIG] , MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD[MITP]

PRIORITY-DATA: 1987JP-0207399 (August 22, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
<u>JP 01051424 A</u>	February 27, 1989	N/A	005	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 01051424A	N/A	1987JP0207399	August 22, 1987

INT-CL (IPC): C08G059/50, C08K009/06 , C08L063/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 01051424A

BASIC-ABSTRACT:

Compsns. contain 100 pts. wt. of (1) liq. epoxyresins, 2045 pts.wt. of (2) diaminodiphenylsulphone as hardener and (3) silica powder treated with silane couplers in amts of 30-65 wt.% of the resin compsn.

(1) pref. includes bisphenol A epoxy resin, bisphenol F epoxy resin, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)ethane diglycidyl ether. (3) is pref. fused silica. Gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane (I) having good reactivity with silica powder and epoxy resin is pref. used as a silane coupler. The amt. of silane couplers used is 0.1-3 (0.3-2) pts.wt.) to 100 pts.wt. of silica powder.

USE/ADVANTAGE - Used as sealing material for protection of semiconductor chips e.g. chip-on-boards and hybrid IC. The resin compsns. have good storage stability at a low viscosity. The cured resin compsns. have good adherence to semiconductors. Silica powder does not deposit and the resin compsn. have improved adherence.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: COMPONENT TYPE POLYEPOXIDE RESIN COMPOSITION SEAL SEMICONDUCTOR  
CHIP CONTAIN DI AMINOPHENYL SULPHONE HARDEN SILICA POWDER TREAT  
SILANE COUPLE

DERWENT-CLASS: A21 A85 L03

CPI-CODES: A05-A01E2; A08-D03; A08-M01D; A08-R06A; A12-E04; A12-E07C;  
L02-J02B; L04-C20A;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0472U; 1694U ; 5085U ; 5222U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0205 0231 1282 3183 1373 3083 1377 1601 2020 2198 2210 2218 2296  
2301 2307 2321 2333 2400 2493 2556 2572 3252 2738 3279  
Multipunch Codes: 014 04- 163 199 220 221 222 226 229 231 273 303 305 307 308  
310 336 341 359 364 365 392 394 395 400 402 420 473 48 512 52- 532 536 54& 546  
57& 58& 597 600 623 627 720 721

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-51424

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>C 08 G 59/50  
C 08 K 9/06  
C 08 L 63/00

識別記号

N J K  
C A M  
N L D

庁内整理番号

6681-4J

④ 公開 昭和64年(1989)2月27日

6681-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 一液型エポキシ樹脂組成物

⑯ 特 願 昭62-207399

⑰ 出 願 昭62(1987)8月22日

⑱ 発 明 者 杉 本 俊 夫 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社新素材研究所内

⑱ 発 明 者 根 本 揚 水 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社新素材研究所内

⑱ 発 明 者 川 口 定 彦 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社新素材研究所内

⑲ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑲ 出 願 人 イビデン株式会社 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

⑳ 代 理 人 弁理士 中谷 守也  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

一液型エポキシ樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

1) 液状のエポキシ樹脂100重量部に対して  
硬化剤のジアミノジフェニルスルホンが20～45重量部の割合で配合され、かつシランカップ  
リング剤処理をしたシリカ粉末が樹脂組成物に対  
して30～65重量部の割合で配合されてなる一

液型エポキシ樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## (a) 発明の目的

(産業上の利用分野)

本発明は一液型エポキシ樹脂組成物、特に有機  
基板上に半導体素子を直接にボンディングしたチ  
ップオンボードやハイブリットICなどの半導体チ  
ップ等を保護するための封止材料に適する一液型  
エポキシ樹脂組成物に関する。

(従来の技術)

従来、チップオンボードやハイブリットICな

どの保護用のエポキシ樹脂封止材料としては、ペ  
レット状エポキシ樹脂、酸無水物等の硬化剤を用  
いた二液型エポキシ樹脂、及び一液型エポキシ樹  
脂が知られていた。しかし一般に、ペレット状エポキシ樹脂は、ペ  
レット成形工程を必要とするためにコスト高にな  
るのを免れないし、半導体チップ上にペレットを  
正確に置く操作が封止の自動化の妨げとなり、封  
止作業性に劣る欠点があった。二液型エポキシ樹脂や一液型エポキシ樹脂のよ  
うな液状封止材料は、デイスペンサーを用いる定  
量吐出によって必要量を正確に計量できるので、  
封止の自動化上有利である。しかし、一般にこの  
種の半導体封止用エポキシ樹脂封止材料は、耐湿  
信頼性や低線膨脹率を確保するために多量の充填  
材の含有が必須であり、必然的に高粘度のものとな  
る。そのために、二液型エポキシ樹脂の場合には、  
使用前の混合工程での泡の除去が困難な欠点  
があった。この欠点を改良するために少しでも粘  
度を下げると、封止材が硬化時の加熱の際に低粘

度のものとなり、形状保持性が悪くなったり、充填材の沈降・分離を起して封止材性能が低下する問題点があった。

以上のようなことからして、半導体素子の封止用エポキシ樹脂は、充填材を多量に含む一液型のものが最適であるが、ハイブリットICやチップオンボード用の場合には、半導体チップ等を基板上に直接に載置して封止を行なうために、トランスファー封止法に較べて高い密着性が要求される。特に、半導体チップと封止材料との界面の密着性は、半導体素子の耐湿信頼性を左右する重要な性能である。

一方、一液型エポキシ樹脂組成物は、種々のものが知られているが、組成物の粘度が低く、可使用時間が長く、硬化速度が速く、かつ半導体封止材料として必要な耐熱性、強度、耐湿信頼性、低膨脹性、耐衝撃性等を満足できる硬化物を与えるものは開発されていない。

たとえば、特開昭59-49224号公報、特開昭60-20927号公報、特開昭60-177018号公

報等には、硬化剤として有機二塩基酸ジヒドライド化合物を含み、硬化促進剤としてイミダゾール系化合物を含む一液型エポキシ樹脂組成物が記載されているが、この組成物は一液安定性に優れているものの硬化速度が遅く、硬化促進剤を併用しても硬化剤量を多く用いる必要があるし、硬化剤量を多くすると耐湿信頼性が低下する欠点があった。

( 発明が解決しようとする問題点 )

本発明は、一液貯蔵安定性( 可使用時間 ) に優れ、粘度が低くてディスペンサーによる封止が可能であり、かつ基板やチップ等との密着性が良好で、耐湿信頼性に優れた封止が行える一液型エポキシ樹脂組成物を提供しようとするものである。

(b) 発明の構成

( 問題点を解決するための手段 )

本発明者は、前記の問題点を解決するために種々研究を重ねた結果、液状のエポキシ樹脂に硬化剤としてジアミノジフェニルスルホンを一定割合で配合し、かつ充填材としてシランカップリング

のエポキシ樹脂、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタンジグリシジルエーテルなどがあげられ、これらのエポキシ樹脂はいずれも粘度が低く、本発明のエポキシ樹脂組成物を調製したときの組成物の貯蔵安定性が良好である。

本発明における液状のエポキシ樹脂は、上記したような常温で液状のエポキシ樹脂の1種類を用いたものであってもよいし、またこれらの常温で液状のエポキシ樹脂の2種以上を適宜に混合した混合エポキシ樹脂であってもよいし、さらにこれらの液状のエポキシ樹脂に、比較的少量の常温で固体のエポキシ樹脂を溶解させて得た全体として常温で液状であるエポキシ樹脂であっても差支えない。その際に用いることのできる固体エポキシ樹脂としては、たとえばビスフェノールA型の固体状エポキシ樹脂、フェノールノボラック型の固体状エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型の固体状エポキシ樹脂、多塩基酸とエピクロルヒドリンのジグリシジルエステル及びその誘導体で固体状のものなどがあげられる。

すなわち、本発明の一液型エポキシ樹脂組成物は、液状のエポキシ樹脂100重量部に対して硬化剤のジアミノジフェニルスルホンが20～45重量部の割合で配合され、かつシランカップリング剤処理をしたシリカ粉末が樹脂組成物に対して30～65重量部の割合で配合されてなる組成物である。

本発明におけるエポキシ樹脂には常温で液状のエポキシ樹脂が用いられる。そして、たとえば常温で固体のエポキシ樹脂を常温で液状のエポキシ樹脂に溶解させたようなエポキシ樹脂であっても、そのエポキシ樹脂(混合物)が全体として常温で液状である限りにおいては、本発明の液状のエポキシ樹脂に含まれるものである。

本発明の液状のエポキシ樹脂として好ましいエポキシ樹脂には、たとえばビスフェノールA型の液状のエポキシ樹脂、ビスフェノールF型の液状

本発明で用いる液状のエポキシ樹脂は、ナトリウムイオンや塩素イオン等のイオン性不純物の含有量の少ないものが好ましい。これらのイオン性不純物の含有量が多いと、封止後の半導体の耐湿信頼性に悪影響を及ぼす。

本発明のエポキシ樹脂組成物には、硬化剤としてジアミノジフェニルスルホンが配合される。この硬化剤は一液安定性（貯蔵安定性）の良好なエポキシ樹脂組成物を与えることができ、かつ半導体やその基板等との密着性に優れたエポキシ樹脂硬化物を与えることができる。この硬化剤の使用割合は、液状のエポキシ樹脂100重量部に対して20～45重量部、好ましくは25～40重量部である。その硬化剤量が少なすぎれば硬化性が悪くなり、多すぎると樹脂組成物粘度が高くなり、かつ封止後の半導体の耐湿性が低下してくる。

本発明のエポキシ樹脂組成物には、充填材としてシランカップリング剤処理をしたシリカ粉末が配合される。そのシランカップリング剤処理シリカ粉末の配合割合は、樹脂組成物に対して30～

65重量部の範囲内である。その配合割合が少なすぎると、硬化樹脂の線膨脹係数及び吸水率が高くなり、封止した半導体の耐湿性が悪くなるし、その配合量が多すぎると、樹脂組成物粘度が上昇し、封止作業性が悪くなる。

また、シリカには結晶性シリカと溶融シリカがあるが、本発明におけるシリカ粉末は溶融シリカが好ましい。そのシリカ粉末の形状は球状であっても破砕状であってもよい。

本発明においては、充填材のシリカ粉末をシランカップリング剤処理したものとして用いるが、その理由は、①ファイラーと樹脂の界面の接着性がよくなり、耐湿信頼性が向上するし、②シランカップリング剤処理をしないシリカ粉末を用いると、封止における硬化のための加熱の際にシリカ粉末が沈降・分離を起し、ひいては封止後の半導体性能、特に耐湿信頼性が低下するが、シランカップリング剤処理をすることによって、それらの欠点を改良できる、からである。

そのシランカップリング剤処理用のシランカッ

プリング剤としては、たとえば $\alpha$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル) $\alpha$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル) $\alpha$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、ビニルトリー-2-メトキシシラン、フェニルトリメトキシシランなどがあげられる。そのうちでも、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランは、シリカ粉末及びエポキシ樹脂との反応性に優れているので、特に好ましい。

これらのシランカップリング剤は1種類で用いてもシリカ粉末を処理してもよいし、2種以上を併用して処理してもよい。シランカップリング剤の使用量は、シリカ粉末100重量部に対して0.1～3重量部、好ましくは0.3～2重量部の範囲である。その使用量が少なすぎるとシリカ粉末とエポキシ樹脂との接着性向上効果が低下するし、ひ

いては封止した半導体の耐湿性能が低下してくるし、多すぎると過剰のカップリング剤がエポキシ樹脂の劣化を促進し、やはり封止した半導体の耐湿性能を低下させることになる。

シリカ粉末をシランカップリング剤で処理する方法としては、①一定のpH（たとえばpH5～7）の水、又は水-溶媒混合液に対し、0.1～0.5重量部のシランカップリング剤を、攪拌しながら注入して溶解させ、かつ加水分解させて得られた水性溶液に、シリカ粉末を浸したのち、戸過又は圧さくして水又は水-溶媒液を除き、120～130℃で十分に乾燥する方法（水溶液法）、②少量の水と加水分解用触媒（塩酸、酢酸等）を含む有機溶媒（たとえばアルコール、ベンゼン、ハロゲン化炭化水素など）にシランカップリング剤を溶解させた溶液に、シリカ粉末を浸したのち、戸過又は圧さくして溶媒を除き120～130℃で乾燥する方法（有機溶媒法）、③シリカ粉末を激しく攪拌しながら、シランカップリング剤の水溶液又は溶媒溶液をスプレーしたのち、120～130

て水又は溶媒を蒸発させて除く方法（スプレー法）などがある。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、以上述べた液状のエポキシ樹脂、硬化剤のジアミノジフェニルスルホン及びシランカップリング剤処理をしたシリカ粉末のほかに、必要に応じて種々の添加剤、たとえば難燃剤、チクソトロピー性付与剤、反応性希釈剤、レベリング剤、潤滑剤、増粘剤、沈降防止剤、消泡剤、分散剤、密着性付与剤、湿潤剤、染料、顔料、防錆剤、腐蝕防止剤等を配合することができる。

本発明のエポキシ樹脂組成物の調製は、以上述べた必須成分及び必要に応じて配合する添加剤を混合して混練することにより行なわせる。その混練には、たとえばニーダー、ロール、ミキサー等を適宜に使用することができ、混練後に減圧下で脱気するのが望ましい。

#### （作用効果）

本発明のエポキシ樹脂組成物は、硬化剤としてジアミノジフェニルスルホンを配合したことによ

会社商品名 MA-100) 0.1 部を予備混合したのち、三本ロールで充分に混練し、次いで 10 mmHg の減圧下で脱気して、エポキシ樹脂組成物を得た。

#### 実施例 2

実施例 1 において用いたエポキシ樹脂の代りに、液状のビスフェノール F 型エポキシ樹脂（エポキシ当量 175）100 部を用い、そのほかは実施例 1 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製した。

#### 実施例 3

ジアミノジフェニルスルホンの使用量を 30 部に、また表面処理溶融シリカの使用量を 80 部に変更し、そのほかは実施例 1 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製した。

#### 実施例 4

ジアミノジフェニルスルホンの使用量を 28 部に変更し、そのほかは実施例 1 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製した。

#### 実施例 5

表面処理溶融シリカの使用量を 75 部に変更し、そのほかは実施例 1 と同様にしてエポキシ樹脂組

成物、組成物粘度が低くてしかも貯蔵安定性に優れており、また硬化樹脂が半導体等との密着性に優れている。また、シリカ粉末をシランカップリング剤処理をしてから配合したことにより、シリカ粉末の沈降・分離を防止でき、かつ密着性も向上するから、半導体封止剤に使用すれば耐湿性能の優れた封止が得られる。

#### （実施例等）

以下に、実施例及び比較例をあげてさらに詳述する。これらの例に記載された「部」は重量部を意味する。

#### 実施例 1

液状のビスフェノール A 型エポキシ樹脂（エポキシ当量 190）100 部、ジアミノジフェニルスルホン 35 部、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社商品名 KBM-403）を用いて有機溶媒法で表面処理した平均粒径 15  $\mu$ m の溶融シリカ粉末（龍森社商品名 ヒューズレックス RD-8）100 部、さらに顔料として市販のカーボンブラック（三菱化成工業株式

成物を調製した。

#### 比較例 1

実施例 1 における表面処理溶融シリカの代りに、表面処理をしない同じ溶融シリカを 100 部使用し、そのほかは実施例 1 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製した。

#### 比較例 2

ジアミノジフェニルスルホンの代りにジアミノジフェニルメタン 35 部を用い、そのほかは実施例 1 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製した。

#### 比較例 3

実施例 2 における表面処理溶融シリカの使用量を 20 部に変更し、そのほかは実施例 2 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製した。

#### 比較例 4

実施例 2 におけるジアミノジフェニルスルホンの使用量を 50 部に変更し、そのほかは実施例 2 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製した。

以上の各実施例及び各比較例で得られたエポキシ樹脂組成物の粘度、可使用時間（35℃の温度

表 1

で保存して粘度が初期粘度の2倍に達するまでに要した日数)、及び下記の方法による耐湿信頼性試験結果は、表1にそれぞれ示すとおりであった。

耐湿信頼性試験方法:

標準アルミニウムチップ上にエポキシ樹脂組成物をディスペンサーを用いてドロップし、150℃で10時間硬化させたのち、プレッシャークッカーテスト(121℃、2気圧、20V)を行なった。その際のプレッシャークッカーテストには、標準アルミニウムチップを20個用い、不良チップ個数が1/2に達するまでの時間を測定して、評価値とした。

例	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
粘度 (ポイズ)	4800	3500	4200	4400
可使用時間 (日)	25<	25<	25<	25<
耐湿信頼性 (時間)	200	180	190	190

実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
4100	4500	4500	3000	5000<
25<	25<	2	25<	25<
180	80	95	40	60

特許出願人 三菱油化株式会社

イビデン株式会社

代理人 弁理士 中谷 守 世

第1頁の続き

②発明者 矢野 昭 尚 岐阜県大垣市青柳町300番地 イビデン株式会社青柳工場  
内  
②発明者 小野 嘉 隆 岐阜県大垣市青柳町300番地 イビデン株式会社青柳工場  
内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**